

ORSAY
SÉRIE A
N° D'ORDRE :

34

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri OTTAVI

PREMIÈRE THÈSE

Mesures par résonance magnétique nucléaire
des temps de relaxation et des couplages indirects
en champ faible

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 novembre 1963 devant la Commission d'examen

MM. KASTLER

Président

GRIVET
UEBERSFELD
SOLOMON

} Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A N°
N° D'ORDRE :
34



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri OTTAVI

PREMIÈRE THÈSE

Mesures par résonance magnétique nucléaire
des temps de relaxation et des couplages indirects
en champ faible

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 novembre 1963 devant la Commission d'examen

MM. KASTLER

Président

GRIVET
UEBERSFELD
SOLOMON

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	NOIROT	Evolution des êtres organisés
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	PANNETIER	T Chimie (Orsay)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	POSSOMPES	T Biologie animale (P.C.B.)
PREVOST	T Chimie organique	PULLMANN	T Chimie théorique
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TEISSIER	T Zoologie	TONNELAT	Biol. physico-chimique
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)	VILLE	T Econométrie
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie des Fonctions	DODE	T Chimie (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	FREYMAN	T Physique (S.P.C.N.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	GUINOCHE	T Biol. Vég. (Orsay)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	MIE JOSIE	T Chimie (P.C.B.)
PAYARD	T Géométrie supérieure	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
COULOMB	T Physique du Globe		
Mlle COUSIN	T Biologie	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
DRACH	T Zoologie	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	DENVY	T Mathématiques générales (Orsay)
EPHRUSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
RIVIERE	T Géologie (Orsay)	LUCAS G.	T Géologique
GAUTHERET	T Biologie (PCB)	ALLARD	T Chimie Physique
R. LUCAS	T Recherches Physiques	BERTHELOT	T Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
A. THOMAS	T Biol. cellulaire		
ARNULF	T Optique appliquée	BRICARD	T Métrologie
M. MORAND	T Physique Enseignement	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	M. JULIA	Chimie Organ. Structurale
DANJON	T Astronomie	LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	MIE QUINTIN	Electrochimie
GALLIEN	T Embryologie	MONOD	T Biochimie cellulaire
EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)	BERNOIT	T Physiologie animale (Orsay)
DE CUCINAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CHARLOT	Chimie analytique
THELLIER	T Physique du Globe	LEMEZ	T Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	GUERN	T Chimie (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
PONCIN	T Mécanique générale	JEAN	Physique (Orsay)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	MATTLER	T Physique (Orsay)
QUELET	T Chimie organique	BERGERARD	Biol. Adim. (S.P.C.N.) (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	BERTEIN	Electronique (Orsay)
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc.	BOUSSIERS	Chimie des Radiociments (Orsay)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	Mme COUTURE	Thermodynamique et Mécanique Physique
JUNG	T Pétrographie	ELLENBERGER	Géologie appliquée
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	FRANC	Géologie animale (P.C.B.)
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	SCHNEL	Botanique tropicale (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)	STOLKOWSKI	Physiologie animale (P.C.B.)
VASSY	T Physique de l'atmosphère	ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
DESTOUCHES	T Théories physiques	BAUDOUIN	Biologie
AMIEL	T Chimie des solides	BEAUMONT	Biologie animale
HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.	BLAMONT	Géophysique ionosphère
J.P. MATHIEU	T Recherches Physiques	BOURREAU	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
MAY	T Zoologie (Orsay)	DURAND-DELGA	Géologie
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	FREON	Chimie Organique (Orsay)
FELDMANN	T Biol. végétale (P.C.B.)	HELLER	Physiologie végétale
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)	TORTRAT	Calcul des Probabilités
JOST	T Physiologie comparée	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
FORTET	T Calcul des Probabilités	MAGNAN	T Physique (P.C.B.)
SCHWARTZ	T Calc. diff. et intégr.	DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
CHOUARD	T Physiologie végétale		
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
BRELOT	T Calcul différentiel	Mme CHOQUET-BRUHAT	Mécan. Analytique et méca. céleste.
NORMANT	T Synthèse organique générale	Mlle VEIL	Physiologie Générale
CHAMPEL	T Chimie (E.N.S.C.P.)	LOWFF	T Microbiologie
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	SIESTRUNK	T Mécanique physique et Expérimentale
DUGUE	T Statistiques mathém.	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay)
SOULAIRAC	T Psychophysique	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
ULRICH	T Physiologie végétale (E.N.S.)	CABANNES	T Mécanique générale
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	LESEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
KIRRMANN	T Théories chimiques	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
Mlle LE BRETON	T Physiologie	COMOLET	T Mécanique des fluides
SALEM	T Mathématiques générales	CORABOEUF	Physiologie animale Orsay
LELONG	T Mathématiques générales	DELLOUE	Physique de l'exosphère
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	HOUILLEN	Biologie animale PCB
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	JULIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
CODREMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	OLIVIER	Antropologie
PISOT	T Calcul des Probabilités	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
ROCH	T Géologie	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
SCHATZMANN	T Astrophysique	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	SAMUEL	T Mathémat. ENS féminines
LENNUIER	T Physique (P.C.B.)	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
RIZET	T Génétique (Orsay)	THIRY	T Mécanique céleste
ROUTHIER	T Géologie appliquée	ABELES	Physique SPCN
Mme TONNELAT	T Relativité	AMAT	Physique PCB
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	AUBOIN	Géologie
SOUCHAY	T Chimie (P.C.B.)	Mme BENOIT-GUEUTAL	Physique Nucl. et radioactivité
AGRAIN	T Electrotechn. générale	BOUGIS	Biologie marine (Puyefranche/mer)
BRUSSET	Chimie minérale	BRUHAT	T Géométrie MPC
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	CHABBAL	Physique MGP (Orsay)
Mme HUREL-PY	Biol. vég. (P.C.B.)	DEHEUVELS	T Mathématique Propé (Orsay)
PLAUX	T Chimie (S.P.C.N.)	D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay)
BRUN	T Mécanique exper. des Fluides	FURON	Géologie SPCN
LEDERER	T Chimie biologique	Mme GANS	T Génétique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	GENEVES	Biologie végétale PCB
Mme LELONG	T Mathém. (E.N.S.)	GUILBERT	Physique (CUS Orléans)
BELLAI	T Géologie (S.P.C.N.)	HUPE	Pétrographie
COTTE	T Physique (M.P.C.)	HOLLANDE	T Analyse numérique
DUBOIS J.E.	T Chimie (M.P.C.)	LIONS	Chimie PCB
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)	MAITTE	Physique propédeutique
MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay)	MEYER	Géologie appliquée
OLMER	T Energétique G ¹²	NICOLAS	Biologie générale
ROUALT	T Physique	PANUGEL	Pétrographie
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	RAVIER	T Mécanique théor. des Fluides
BARCHEWITZ	T Chimie Physique	ROSEAU	Electronique
BROSSEL	T Physique atomique	ROUBINE	T Chimie P.C.B.
BUSER	Biologie animale (P.C.B.)	SILBER	T Electronique
CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.)	UEBERSFELD	T Théories Physiques.
CASTAING	T Physique (Orsay)	YVON	
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie		
MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)		

Secrétaire général R. FOULLAIN

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Electronique et de Radio-électricité de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, sous la direction de M. le Professeur P. GRIVET. Je tiens à lui exprimer ici l'assurance de ma plus grande reconnaissance.

La plupart de ces expériences ont été suggérées par H. BENOIT, ce dont je le remercie particulièrement. Je remercie aussi J. POMMIER, D. SILHOUETTE et J. SEIDEN pour leur participation à mes travaux, soit sur le plan expérimental, soit sur le plan théorique.



RÉSUMÉ

Nous décrivons ici des mesures de couplages indirects, de temps de relaxation et de temps de corrélation dans différents liquides, à l'aide d'un spectrographe de résonance magnétique nucléaire.

La fréquence de résonance utilisée est de 12 000 Hz, ce qui correspond pour les protons à un champ de 2,8 G. En vue d'augmenter l'intensité du signal, l'échantillon est préalablement soumis au champ d'un électroaimant (20 000 G) ce qui accroît considérablement la valeur de la polarisation nucléaire macroscopique. On utilise un échantillon liquide qui s'écoule en permanence de l'électroaimant à la bobine de résonance. Le gain en sensibilité atteint 4 000, et permet d'observer en particulier le signal de résonance du carbone 13 du benzène, dans son abondance naturelle.

A. Couplage indirect proton-noyau d'azote dans l'ion ammonium. Nous avons mesuré l'écart des composantes du triplet des protons de l'ion ammonium, en utilisant une solution concentrée de nitrate d'ammonium. Par double irradiation à l'aide d'un champ auxiliaire de fréquence accordée sur la fréquence de précession des noyaux d'azote, on observe que le triplet des protons se transforme en un spectre complexe, puis en une raie unique pour un champ suffisamment intense. Il y a bon accord avec les prévisions de la théorie.

B. Couplage indirect proton-chlore dans le chloroforme. A cause de la forte relaxation quadropolaire du noyau de chlore, on n'observe pas ici de multiplet. Mais le couplage se traduit cependant par une variation du temps de relaxation longitudinale des protons en fonction du champ statique. Une mesure précise de ces variations a été faite et a permis de calculer l'intensité du couplage indirect, en même temps que le temps de relaxation transversale du chlore.

C. Temps de corrélation de l'échange chimique des protons dans une solution de nitrate d'ammonium. Le signal de résonance des protons de l'ion ammonium, qui est un triplet en milieu acide, se réduit à une raie unique en milieu basique. En effet les échanges chimiques deviennent plus rapides et produisent un effet de moyenne. Comme dans le cas du chloroforme, on observe que la relaxation des protons dépend du champ statique. L'étude de cette dépendance permet de mesurer la vitesse des échanges chimiques - ou pour être plus précis, le temps de corrélation qui les caractérise - en fonction du pH de la solution. Cette méthode s'est montrée intéressante pour les solutions les plus basiques, c'est-à-dire les temps de corrélation courts (pH compris entre 4 et 8).

Pour les temps de corrélation plus longs, correspondants à un pH compris entre 2 et 4, nous avons utilisé une autre méthode basée sur l'étude de la relaxation dans le trièdre tournant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

I - INTERET DES CHAMPS FAIBLES -

L'emploi des champs directeurs faibles en résonance magnétique nucléaire est particulièrement indiqué pour l'étude de l'interaction indirecte entre spins différents.

En effet, lorsque cette interaction est indépendante du temps, elle se traduit en général par un signal formé d'un multiplet, dont l'intervalle est indépendant de la fréquence, du moins en champ fort. La haute résolution nécessaire à l'analyse du multiplet exige : homogénéité et stabilité du champ, stabilité de la fréquence. Ces performances sont bien plus faciles à réaliser, en valeur absolue, en champ faible et à basse fréquence. De plus l'emploi d'un champ statique très faible - tel que l'énergie Zeeman ($\hbar/2\pi$) ($\gamma I + \gamma' I'$) devient comparable à l'énergie de couplage (AII') - fait apparaître des phénomènes invisibles en champ fort : l'écart des raies du multiplet se modifie [6] ; les transitions induites par un champ alternatif parallèle au champ directeur deviennent comparables en intensité aux transitions induites par excitation transversale [17].

D'un autre côté, lorsque l'interaction indirecte dépend du temps, la structure fine disparaît, mais l'interaction se manifeste alors par une variation des temps de relaxation en fonction du champ statique. Cette dépendance se traduit dans le calcul des probabilités de transitions par des termes de la forme :

$$Y = \frac{A^2 \tau}{1 + (\omega - \omega')^2 \tau^2}.$$

Même si l'intensité de l'interaction indirecte A est faible, le terme Y peut devenir important, si le temps de corrélation τ est suffisamment grand, à condition d'opérer en champ faible (pour rendre le dénominateur proche de 1). C'est essentiellement à ce type de phénomène (variation des temps de relaxation en champ faible) que nous nous sommes intéressés dans cette thèse.

II - FAIBLESSE DU SIGNAL DE RESONANCE -

La principale difficulté que l'on rencontre dans les expériences de résonance magnétique en champ faible, de l'ordre du gauss, tient à la faiblesse du signal observé. En première approximation ce signal est proportionnel au carré du champ statique. En effet, d'une part l'aimantation nucléaire

macroscopique est proportionnelle au champ directeur, d'autre part la tension induite dans une bobine donnée par la précession du vecteur aimantation est proportionnelle à la fréquence de précession, qui est elle aussi proportionnelle au champ directeur.

Ainsi, lorsque le champ directeur passe de 10 kG à 1 G, on devra s'attendre à un signal 10^6 fois plus faible.

Cependant cette évaluation grossière est pessimiste : elle suppose que l'on emploie la même bobine réceptrice en champ faible qu'en champ fort. Or lorsqu'on opère en champ faible, correspondant à des fréquences de précession de l'ordre du kilohertz, on est amené à utiliser des bobines de réception plus grosses, et comportant un plus grand nombre de spires : alors qu'en champ fort le volume de l'échantillon est de l'ordre du centimètre cube et le nombre de spires de la bobine de quelques dizaines, en champ faible on utilise des bobines de quelques dizaines de centimètres cubes et comportant plusieurs milliers de spires. L'augmentation de volume est permise par le fait qu'il est plus facile d'obtenir une bonne homogénéité de champ (en valeur absolue) en champ faible : en utilisant des bobines d'Helmholtz de 16 cm de diamètre on obtient une inhomogénéité de l'ordre du milligauss dans un volume de l'ordre de 50 cm³.

Les deux facteurs cités : augmentation du volume de l'échantillon, augmentation du nombre de spires se traduisent par une augmentation du signal de résonance.

Finalement nous avons pu observer le signal de résonance des protons du benzène à une fréquence de 12 kHz (2,8 G) sans utiliser l'artifice de la prépolarisation dont nous parlerons plus loin, avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 10.

Signalons que l'équipe de chercheurs de BENE de l'Institut de Physique de l'Université de Genève, a obtenu de bien meilleurs résultats en utilisant un volume d'échantillon de l'ordre du litre. Pour diminuer l'inhomogénéité due au champ terrestre local les expériences étaient faites en pleine campagne, dans des bâtiments en bois [14].

III - LA POLARISATION PREALABLE -

La prépolarisation permet d'augmenter le signal de résonance, par augmentation du vecteur moment magnétique nucléaire macroscopique. Elle consiste à soumettre préalablement l'échantillon au fort champ d'un électroaimant ($H_p \sim 10$ à 20 kG). L'aimantation nucléaire obtenue est alors bien plus forte que celle que donnerait le champ statique faible H_0 dans lequel se trouve la bobine de résonance ($H_0 \sim 1$ G). Lorsque l'échantillon n'est plus soumis au champ H_p il se dépolarise avec la constante de temps T_1 . Si T_1 est suffisamment long (dans les liquides T_1 atteint souvent plusieurs secondes), on a le temps de transporter l'échantillon dans le champ faible H_0 de résonance, avant qu'il soit notablement dépolarisé. En négligeant cette dépolarisation on voit que le signal sera multiplié par un facteur égal à H_p/H_0 , de l'ordre de 10^4 .

Suivant une idée de BENOIT [1], déjà mise en oeuvre par HENNEQUIN [6] nous appliquons ce procédé à des échantillons liquides, ce qui donne la possibilité de réaliser un fonctionnement continu. La figure 1 montre le principe de l'appareil.

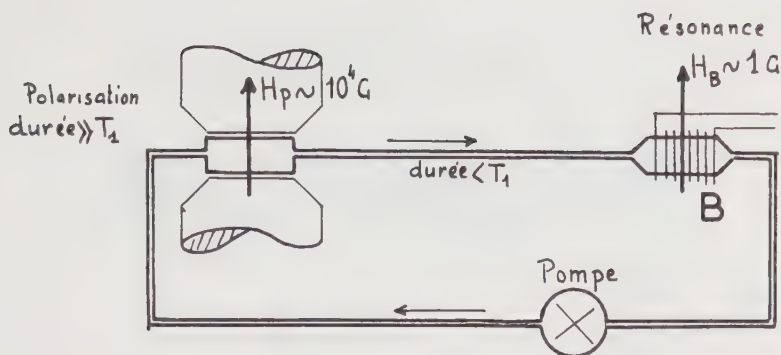


Figure 1 - Principe du spectrographe à circulation de liquide.

Le gain maximum obtenu expérimentalement a été de 4 000 environ. Le champ de polarisation étant de 20 000 G et le champ de résonance de 2,8 G le gain maximum que l'on pouvait attendre est de : $\frac{20\,000}{2,8} = 7\,000$ environ. Le "rendement" de la prépolarisation peut donc être évalué à $\frac{4\,000}{7\,000}$, soit 60 % environ pour le débit optimum.

En vue de tester la sensibilité du spectromètre nous avons cherché les raies de résonance de l'isotope C_{13} du carbone contenu dans le benzène. Nous avons opéré à la même fréquence de 12 000 Hz ce qui nécessite un champ statique de résonance de 11,2 G. Par comparaison avec le signal de résonance des protons, celui du C_{13} est particulièrement faible. En effet :

- la proportion naturelle de cet isotope est de 1 %
- son moment nucléaire étant environ 4 fois plus faible que celui du proton, le moment macroscopique qu'il acquiert dans le champ de polarisation est 16 fois plus petit.
- enfin la présence des protons dans la molécule de benzène divise le signal du C_{13} en un doublet. L'ensemble de ces facteurs montre que chaque composante doit être environ 3 000 fois plus faible que le signal des protons de l'eau à fréquence égale.

La figure 2 montre les raies obtenues, pour un débit de $30\text{ cm}^3/\text{s}$, h_1 valant 7 mG. On a trouvé un écart de 150 mG, ce qui est conforme au résultat donné par LAUTERBUR [8].

Nous avons par tâtonnements cherché le débit qui donne un signal maximum. Ce débit optimum dépend en effet du T_1 des noyaux [6]. Nous l'avons trouvé égal à $30\text{ cm}^3/\text{s}$, ce qui indique que le T_1 du C_{13} est de l'ordre de 7 secondes.

Une bonne partie de nos expériences a porté sur l'étude du fonctionnement du spectrographe. Une caractéristique essentielle est due à l'écoulement continu de l'échantillon : on est en présence de régimes transitoires. En particulier la forme des signaux obtenus est souvent différente de celle qu'on observe avec un échantillon fixe comme on peut le constater par exemple sur

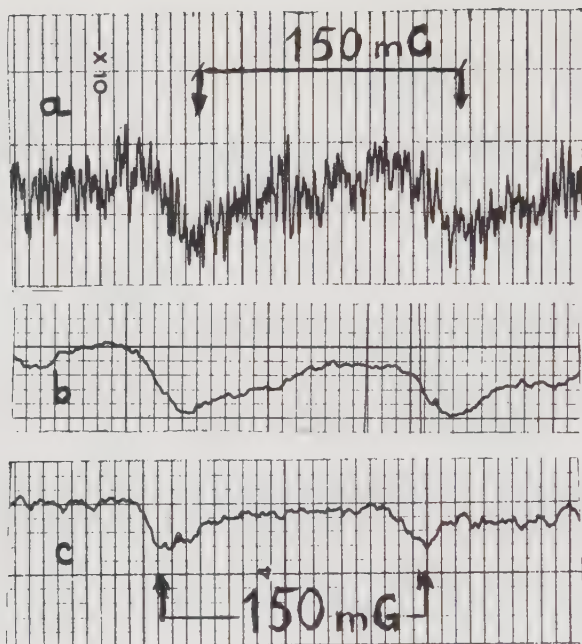


Figure 2 - Doublet de l'isotope C_{13} contenu dans le benzène : a) la constante de temps est une fraction de seconde ; b) la constante de temps est de 2 s ; en a) et b) le champ excitateur h_1 vaut 7 mG ; en c) on a utilisé un champ plus faible, ce qui donne des raies plus étroites.

la figure 7 qui représente des signaux de dispersion. Nous ne développerons pas ici cette étude [3] [11] [12] [13] afin de décrire plus complètement nos mesures de couplage et de relaxation. Avant d'abandonner ce sujet, signalons que le temps de relaxation T_1 joue un rôle essentiel dans l'intensité du signal observé, puisque c'est ce paramètre qui détermine l'intensité de la dépolarisation que subit l'échantillon durant son trajet de l'électroaimant à la bobine de résonance. On devine qu'il sera aisé d'utiliser cette propriété pour mesurer les T_1 des liquides.

CHAPITRE I

COUPLAGE INDIRECT DANS L'ION AMMONIUM EXPÉRIENCES DE DOUBLE IRRADIATION

I. 1. - PRINCIPE -

Le spectre de résonance des protons de l'ion ammonium NH_4^+ est formé d'un triplet, à cause du couplage indirect entre protons et noyaux d'azote. Un proton lié à un noyau d'azote subit en effet le champ :

$$\vec{H} + \frac{A}{\gamma_I} \vec{S}$$

$\vec{H}$ champ statique appliqué

$\vec{S}$ spin du noyau d'azote

γ_I rapport gyromagnétique des protons

A constante de couplage évaluée en pulsations.

Le spin de l'azote a une composante S_z suivant $\vec{H}$ quantifiée : elle vaut 0, ± 1 . Le champ subi par un proton peut donc prendre trois valeurs :

$$H, H + \frac{A}{\gamma_I}, H - \frac{A}{\gamma_I}$$

Ces trois valeurs sont de probabilités égales (au facteur de Boltzmann près). A ces trois valeurs du champ correspondent 3 fréquences de résonance donc 3 raies d'intensité égales.

Ces 3 raies se réduisent à une seule si le noyau d'azote subit des transitions rapides entre ses trois niveaux d'énergie. Dans ce cas le proton n'est plus sensible qu'à la moyenne H du champ. On peut provoquer ces transitions en soumettant les noyaux d'azote à un champ alternatif suffisamment intense, à la fréquence de Larmor de l'azote dans le champ H . C'est ce que nous appelons expérience de double irradiation.

I. 2. - MESURE DU COUPLAGE INDIRECT A (SIMPLE IRRADIATION) -

Nous utilisons une solution à 60 % en masse de nitrate d'ammonium dans l'eau. Le pH de la solution est amené à 1 environ par addition d'acide nitrique. Ceci a pour but de ralentir les échanges chimiques d'hydrogène d'un ion NH_4^+ à l'autre [10] ; ainsi que nous le verrons au chapitre III des échanges trop rapides réduisent le triplet à une raie centrale unique.

La figure 3a montre le signal obtenu en balayant en champ, la fréquence

du champ excitateur étant fixe $f_I = 12\,000$ Hz. On constate que la raie centrale est environ 5 fois plus grande que les raies latérales. En effet à cause de la faiblesse du champ statique, les déplacements chimiques sont négligeables et la composante centrale du triplet se superpose au signal des protons de l'eau de solution. En partant du pourcentage en volume d'eau et de nitrate, on a calculé que le rapport de la raie centrale à chacune des raies latérales devait être de 5,45 ce qui est donc en accord avec l'expérience.

L'écart des composantes extrêmes a été trouvé égal à :

$$24,8 \pm 0,5 \text{ mG}$$

ce qui correspond à :

$$2 \times \frac{A}{2\pi} = 105,6 \pm 2 \text{ Hz}$$

Signalons que nous avons pu faire fonctionner l'appareil en oscillateur du type MASER sans utiliser de champ excitateur [2]. En laissant le champ statique constant, nous avons pu obtenir 3 fréquences d'oscillations. L'écart des fréquences extrêmes était :

$$106 \pm 2 \text{ Hz}$$

Ces résultats concordent bien avec ceux qu'ont obtenus OGG [10], J.M. ROCARD [14], et plus récemment BROWN et THOMPSON [5]. Nous adoptons pour la constante de couplage :

$$\frac{A}{2\pi} = 53 \text{ Hz} \quad \text{à } 1 \text{ Hz près.}$$

I. 3. - DOUBLE IRRADIATION -

L'échantillon subit maintenant deux champs alternatifs.

L'un de fréquence $f_I = 12\,000$ Hz et d'intensité très faible ($h_I < 1$ mG) sert uniquement à détecter le signal de résonance des protons.

L'autre, d'intensité variable (la composante tournante utile h_s atteint 300 mG), est à la fréquence de précession de l'azote soit :

$$f_s = f_I \frac{\gamma_s}{\gamma_I} = 867 \text{ Hz}$$

γ_s rapport gyromagnétique du noyau d'azote

γ_I rapport gyromagnétique du proton

Nous observons le signal à 12 000 Hz en balayant en champ statique.

La figure 3 montre l'évolution du spectre des protons lorsqu'on fait croître h_s . Les étapes intermédiaires montrent un spectre assez complexe, où l'on peut distinguer jusqu'à 7 composantes. Les composantes latérales diminuent d'intensité et pour $h_s = 300$ mG on n'observe plus qu'une raie centrale. La condition théorique serait :

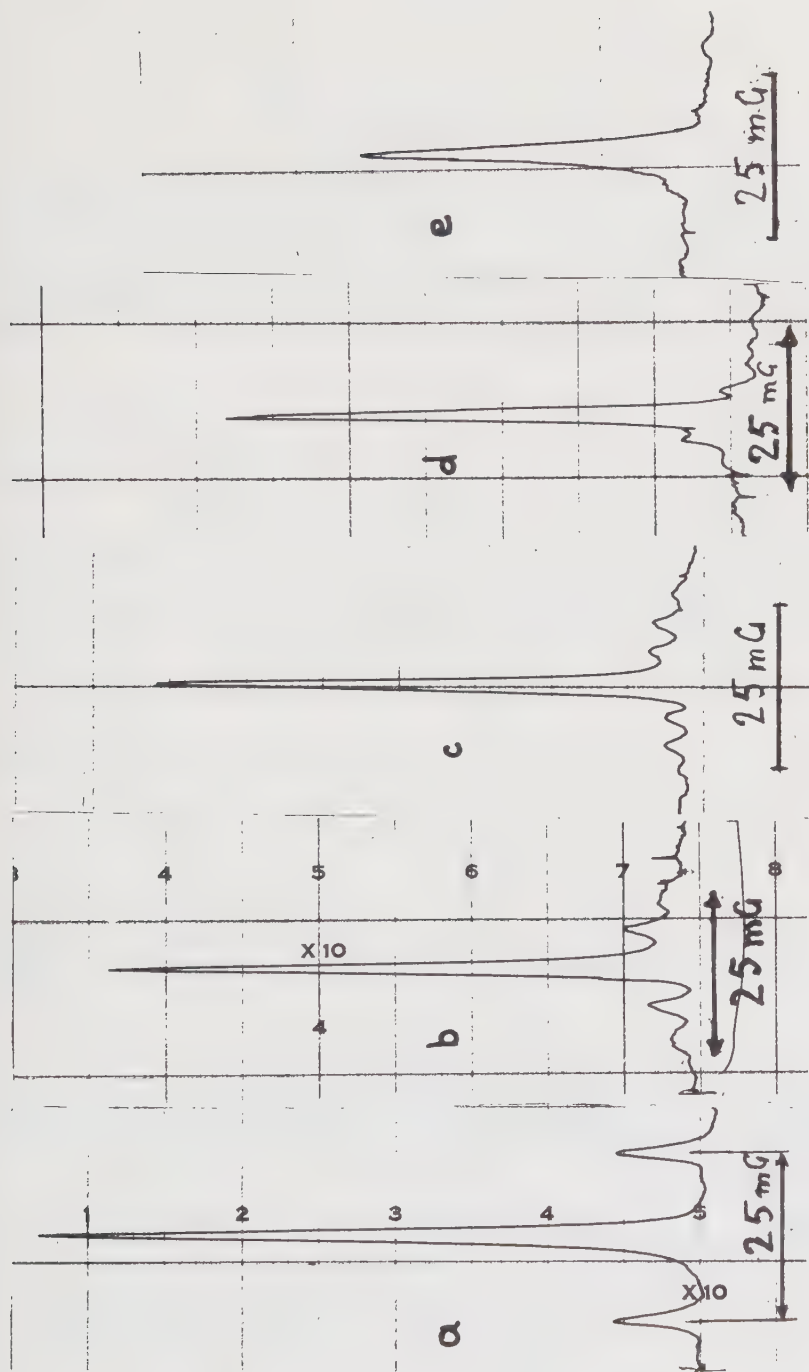


Figure 3 - Spectre des protons de NH_4^+ en présence d'un champ tournant h_s réglé à la fréquence de résonance des noyaux d'azote, et d'amplitude croissante : a) $h_s = 0$, b) $h_s = 0,1$ G, c) $h_s = 0,15$ G, d) $h_s = 0,2$ G, e) $h_s = 0,3$ G.

$$|\gamma_s h_s| \gg A$$

ce qui donne $h_s \gg 170$ mG

I.4. - CALCUL DES SPECTRES INTERMEDIAIRES -

BLOOM et SHOOLERY [4] ont fait l'étude théorique et expérimentale de la double irradiation du phosphore et du fluor dans $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. Chaque molécule ne contient donc qu'un noyau de chaque espèce. Nous avons avec l'aide de SILHOUETTE étudié le cas un peu plus complexe de l'ion NH_4^+ .

Bien que les enregistrements aient été effectués en balayant en champ, nous supposons pour les calculs que le champ directeur est constant $H = 2,82$ G.

Soit $f_I = \frac{\omega_I}{2\pi} = -\frac{\gamma_I}{2\pi} H$, la fréquence de précession d'un proton isolé dans le champ H ($f_I = 12\,000$ Hz).

et $f_s = \frac{\omega_s}{2\pi} = -\frac{\gamma_s}{2\pi} H$, celle d'un noyau d'azote isolé ($f_s = 867$ Hz)

L'intensité du champ h_I à la fréquence f_I est supposée infiniment petite.

L'intensité du champ h_s (composante tournante) à la fréquence f_s sera évaluée en pulsations ou en fréquences suivant la formule :

$$\Omega_s = \frac{F_s}{2\pi} = -\gamma_s h_s$$

Appelons $\gamma_s \hbar \vec{S}$ le moment magnétique du noyau d'azote d'un ion NH_4^+ donné et $\gamma_I \hbar \vec{I}$ le moment magnétique résultant des 4 protons du même ion

$$(\vec{I} = \sum_{l=1}^4 \vec{i}_l).$$

Ecrivons l'Hamiltonien de l'ion placé dans le champ $\vec{H}_t$ résultant du champ statique $\vec{H}$ et du champ tournant h_s : $\vec{H}_t = \vec{H} + h_s$ (on néglige l'intensité du champ h_I). On a :

$$\mathcal{H} = -\hbar [\gamma_I \vec{I} \vec{H}_t + \gamma_s \vec{S} \vec{H}_t + A \vec{I} \vec{S}] \quad (1)$$

On néglige dans cette expression les énergies de couplage dipolaire, qui sont une centaine de fois plus faible que l'énergie d'interaction indirecte $\hbar A \vec{I} \vec{S}$ (ainsi qu'il apparaît dans la discussion faite au chapitre III sur l'étude de la relaxation de NH_4^+).

Ecrivons l'expression de l'Hamiltonien dans un trièdre de référence tournant autour de H , à la vitesse ω_s ; on a :

$$-\frac{\mathcal{H}}{\hbar} = \begin{pmatrix} \gamma_I \vec{I} \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}_s}{\gamma_I} \right) + \gamma_I \vec{I} \vec{h}_s \\ + \gamma_s \vec{S} \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}_s}{\gamma_s} \right) + \gamma_s \vec{S} \vec{h}_s \\ + A \vec{I} \vec{S} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$\vec{\omega}_s$ étant porté par $\vec{H}$.

Tenons compte du fait que ω_s est justement la pulsation $-\gamma_s H$ d'un noyau d'azote dans le champ H , ce qui entraîne :

$$\vec{H} + \frac{\vec{\omega}_s}{\gamma_s} = 0$$

Par contre $\left| \vec{H} + \frac{\vec{\omega}_s}{\gamma_I} \right|$ n'est pas nul et est de l'ordre de grandeur de H , donc grand :

- d'une part devant h_s , ce qui permet de négliger le 2ème terme de la formule (2)

- d'autre part devant A/γ_I : en effet le champ directeur (2,8 G) est grand devant l'écart de deux raies (12,4 mG). On peut dans ces conditions remplacer $A \vec{I} \vec{S}$ par $A I_z S_z$ en négligeant les autres composantes.

Finalement l'expression (2) peut s'écrire (l'axe Ox du trièdre tournant est porté par $\vec{h}_s$) :

$$E = \frac{\mathcal{H}}{\hbar} = I_z (\omega_I - \omega_s) + S_x \Omega_s + A I_z S_z \quad (\Omega_s = -\gamma_s h_s) \quad (3)$$

Prenons comme états de bases les états $|m, n\rangle$ dans lesquels $I_z = m$ et $S_z = n$ m pouvant prendre les valeurs $\pm 2, \pm 1, 0$ (4 protons de spin 1/2)

et n les valeurs $\pm 1, 0$ (azote de spin 1)

Pour m fixé, E est alors représenté par la matrice :

	1	0	- 1
1	$m (\omega_I - \omega_s + A)$	$\Omega_s \frac{\sqrt{2}}{2}$	0
0	$\Omega_s \frac{\sqrt{2}}{2}$	$m (\omega_I - \omega_s)$	$\Omega_s \frac{\sqrt{2}}{2}$
- 1	0	$\Omega_s \frac{\sqrt{2}}{2}$	$m (\omega_I - \omega_s - A)$

Les valeurs propres sont faciles à calculer :

$$W_{m,\varepsilon} = u_m + \varepsilon h_m$$

où

$$u_m = m (\omega_I - \omega_s)$$

$$\epsilon = 0, \pm 1$$

$$b_m = \sqrt{m^2 A^2 + \Omega_s^2}$$

Les raies observables sont obtenues en faisant les différences

$$\Delta W = W_{m+1,\epsilon} - W_{m,\epsilon}$$

Nous donnons ci-dessous la liste des valeurs ainsi obtenues. Les résultats sont donnés en fréquence. On a retranché la quantité :

$$\frac{1}{2\pi} (\omega_I - \omega_s) = f_I - f_s$$

pour obtenir l'écart des raies par rapport à la raie centrale, 1. D'autre part on n'a écrit que la moitié de l'ensemble des résultats, le reste du spectre s'obtenant par symétrie par rapport à l'origine.

N° de raie	Ecart (en Hz)	
1	0	
2	$\sqrt{B^2 + F_s^2} - F_s$	
3	$\sqrt{4 B^2 + F_s^2} - \sqrt{B^2 + F_s^2}$	
4	F_s	où $\left\{ \begin{array}{l} B = \frac{A}{2\pi} = 53 \text{ Hz} \\ F_s = \frac{-\gamma_s}{2\pi} h_s \end{array} \right.$
5	$\sqrt{B^2 + F_s^2}$	
6	$\sqrt{4 B^2 + F_s^2}$	
7	$\sqrt{B^2 + F_s^2} + F_s$	
8	$\sqrt{4 B^2 + F_s^2} + \sqrt{B^2 + F_s^2}$	

La figure 4 représente les variations de ces fonctions, la variable étant F_s , c'est-à-dire l'intensité du champ h_s évaluée en fréquence. Lorsque F_s est grand devant B les raies 2 et 3 se confondent avec la raie centrale 1. Les autres raies s'écartent.

Les raies effectivement observées sont marquées d'un cercle sur le graphique. La lettre portée en abscisse renvoie à l'enregistrement. L'accord semble satisfaisant. Les raies 6, 7 et 8 n'ont pas été observées.

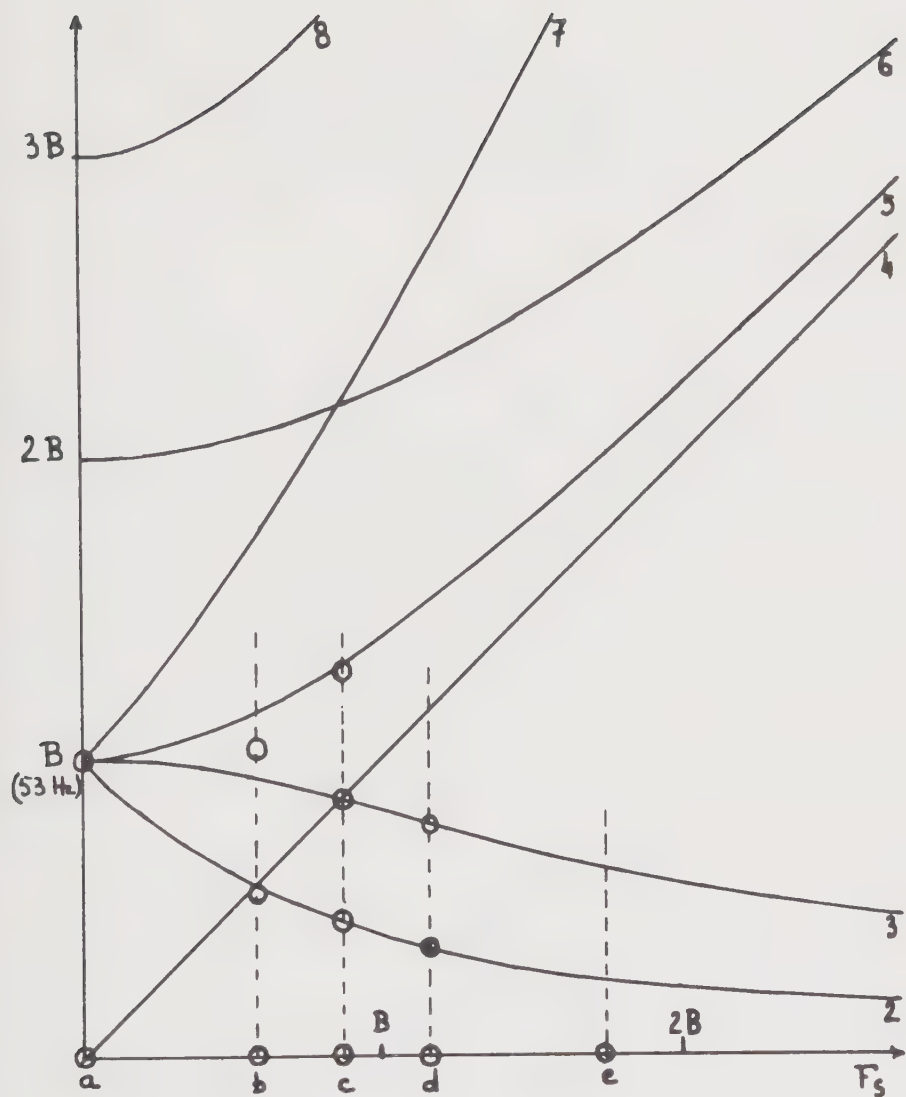


Figure 4 - Position théorique des raies des protons de NH_4^+ en présence d'un champ h_s . En abscisse on a porté l'amplitude de h_s évaluée en fréquence :

$$F_s = -(\gamma_s / 2\pi) h_s.$$

Les lettres a b c d e, renvoient aux enregistrements de la figure 3. La position des raies observées est notée par des petits cercles.

CHAPITRE II

COUPLAGE INDIRECT PROTON-CHLORE DANS LE CHLOROFORME

II. 1. - PRINCIPE -

Il est impossible de mesurer directement le couplage (H, Cl) dans le chloroforme, comme on l'a fait pour l'ion ammonium, car au lieu du multiplet attendu, le signal de résonance des protons se réduit à une raie unique. Ceci est expliqué par la brièveté du temps de relaxation du noyau de chlore ($\tau \sim 10^{-9}$ s) qui est due à un fort moment quadrupolaire. Le noyau de chlore subit donc des transitions rapides ($1/\tau \gg J$, couplage indirect). Dans ces conditions le proton n'est plus sensible qu'à la moyenne du champ local produit par le chlore, et on n'observe qu'une raie.

Ces fluctuations rapides de champ local entraînent cependant un mécanisme de relaxation pour le proton. Ce mécanisme devient important lorsque la différence des fréquences de résonance du proton et du chlore est de l'ordre de $1/\tau$, ou plus petite ; autrement dit on doit observer une diminution des temps de relaxation des protons en champ faible.

WINTER et SOLOMON [18, 15] ont fait le calcul rigoureux de ce phénomène. Ils montrent que les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons sont donnés par :

$$\left\{ \frac{1}{T_1} = DD + \frac{2}{3} J^2 S (S + 1) \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} \right\} \quad (1)$$

$$\left\{ \frac{1}{T_2} = DD + \frac{1}{3} J^2 S (S + 1) \left[\tau + \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} \right] \right\} \quad (2)$$

en appelant :

- DD : un terme de relaxation indépendant du champ directeur, dû aux interactions dipolaires
- $S = \frac{3}{2}$: le spin du noyau du chlore
- ω_I, ω_S : les pulsations de Larmor des protons et des noyaux de chlore, proportionnelles au champ statique H_R
- J : l'intensité du couplage indirect entre les protons et les noyaux de chlore, évaluée en pulsations
- τ : le temps de relaxation transversal du noyau de chlore.

La formule (1) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^\infty} + \frac{C}{1 + (H_R/H_R^0)^2} \quad (3)$$

où :

$$\left[\begin{array}{l} T_1^\infty = \frac{1}{DD} \text{ est la valeur asymptotique de } T_1 \text{ en champ fort} \\ H_R^0 \text{ est une valeur caractéristique du champ } H_R \text{ pour laquelle on a :} \\ \qquad \qquad \qquad (\omega_I - \omega_S) \tau = 1 \\ \text{elle est donnée par :} \\ \qquad \qquad \qquad H_R^0 = \frac{1}{\tau (\gamma_I - \gamma_S)} . \\ C = \frac{2}{3} J^2 S (S + 1) \tau \text{ est la variation maximum de } \frac{1}{T_1}, \\ \text{obtenue en faisant varier } H_R \text{ de zéro à l'infini.} \end{array} \right.$$

La connaissance expérimentale des variations de T_1 en fonction du champ H_R permet de calculer les constantes C et H_R^0 de la formule (3), et par suite la valeur du couplage J .

II.2. - METHODE DE MESURE DE T_1 -

1/ Pour mesurer la valeur du temps de relaxation dans le champ terrestre, T_1^t , on utilise deux canalisations pour amener le liquide de l'électroaimant de polarisation à la bobine de résonance B avec le même débit D :

- soit une canalisation directe de volume V_c (a sur la figure 5) ; la durée de ce "trajet court" V_c/D est de l'ordre de 2 s ;

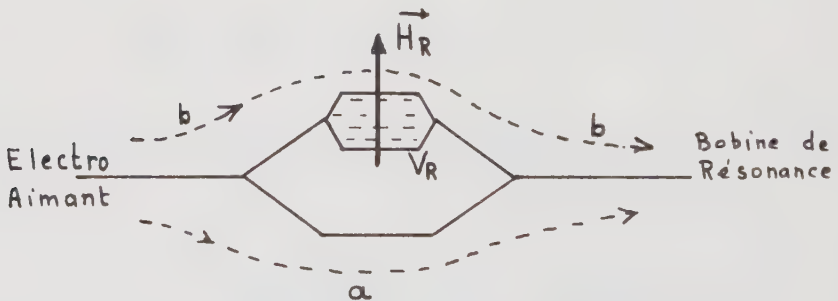


Figure 5 - Mesure de T_1 . a) trajet court ; bb) trajet long, comprenant un volume V_R placé dans le champ statique réglable H_R .

- soit une canalisation dérivée qui comporte un récipient de volume V_R . La durée de ce "trajet long" (b sur la figure) est :

$$\frac{V_c + V_R}{D} \text{ (de l'ordre de 5 s).}$$

Or l'intensité du signal de résonance est proportionnelle à la polarisation du liquide à son arrivée en B (ceci fut vérifié par une expérience préalable en faisant varier le champ de polarisation de l'électroaimant). Le rapport des signaux obtenus par les 2 trajets est donc :

$$\frac{s_a}{s_b} = \frac{\exp - \frac{V_c}{D T_1^t}}{\exp - \frac{V_c + V_R}{D T_1^t}}$$

d'où :

$$\frac{1}{T_1^t} = \frac{D}{V_R} \text{ Log } \frac{s_a}{s_b}$$

2/ Pour mesurer la valeur de T_1 correspondant à une valeur quelconque H_R du champ statique, on soumet le volume V_R au champ H_R . Soit s_b le signal obtenu par le trajet long dans ces conditions. En le comparant au signal s_b obtenu en soumettant le volume V_R au seul champ terrestre, on peut en déduire $T_1 (H_R)$. On a en effet :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^0} = \frac{D}{V_R} \text{ Log } \frac{s_b}{s_b^0}$$

II.3. - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Dans nos expériences $\vec{H}_R$ est créé par des bobines d'Helmholtz. Il varie de 0,5 G environ (champ terrestre) à 100 G.

On a utilisé différents échantillons de chloroforme dont certains étaient purgés d'oxygène par ébullition sous atmosphère d'azote. On a constaté que la quantité notée $1/T_1^0$ dans la formule (3), et due aux interactions dipolaires, dépendait beaucoup de l'échantillon utilisé.

Par contre la relaxation due à l'interaction indirecte (c'est-à-dire les constantes C et H_R^2 de la formule (3)) ne dépendait pas de la pureté du produit. C'est justement les variations de la quantité $1/T_1 - 1/T_1^0$ qui sont représentées sur la figure 6. Les points expérimentaux, dont un petit nombre seulement est reproduit sur la figure, se placent approximativement sur la courbe :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^0} = \frac{0,19}{1 + (H_R/1,8)^2}$$

On en déduit la valeur des constantes J et τ de l'équation (1) :

$$\frac{J}{2\pi} = 9 \text{ Hz} \quad \tau = 23 \mu\text{s}$$

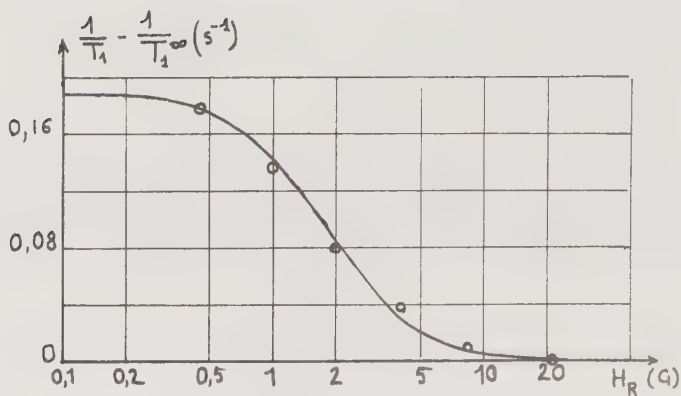


Figure 6 - Variation du temps de relaxation longitudinale des protons du chloroforme en fonction du champ statique H_R . La courbe est d'équation :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^\infty} = \frac{0,19}{1 + (H_R/1,8)^2}.$$

Signalons que WINTER [18] a mesuré ces paramètres par une autre méthode en champ fort et il donne :

$$\frac{J}{2\pi} = 5,5 \text{ Hz} \qquad \tau = 17,4 \text{ } \mu\text{s}$$

L'une et l'autre méthodes étant basées sur des mesures de temps de relaxation, on ne peut en espérer une grande précision. Il est satisfaisant de retrouver au moins les ordres de grandeurs.

CHAPITRE III

ÉCHANGE CHIMIQUE DES PROTONS DANS UNE SOLUTION DE NITRATE D'AMMONIUM

GENERALITES -

Nous avons vu que le signal de résonance des protons de l'ion NH_4^+ est un triplet. Cependant on constate que le triplet se réduit à une seule raie si la solution n'est pas acide, à cause des échanges chimiques. Selon OGG [10] ces échanges sont dûs à la présence en milieu basique de molécules d'ammoniac NH_3 , la réaction d'échange étant :



La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration en ammoniac, qui est liée au pH de la solution. On a en effet la relation d'équilibre :

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{OH}_2^+]}{[\text{OH}_2]} = C^{\text{te}} \quad (2)$$

On peut modifier notablement le pH de la solution par additions de petites quantités d'acide nitrique ou d'ammoniaque, sans que cela modifie pratiquement les concentrations $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{H}_2\text{O}]$. La relation (2) peut donc s'écrire sous la forme :

$$[\text{NH}_3] [\text{H}^+] = C^{\text{te}} \quad (3)$$

(OH_2^+ est remplacé par la notation plus commode H^+)

La vitesse de la réaction d'échange (1) est donc inversement proportionnelle à la concentration en ion H^+ , donc croît en milieu basique. Le triplet des protons se réduit à une raie unique si les échanges sont suffisamment rapides, c'est-à-dire si l'on a :

$$\frac{1}{\tau} \gg A \quad (4)$$

A étant le couplage indirect proton azote dans l'ion NH_4^+ et τ le temps de corrélation de l'échange chimique (1) (inversement proportionnel à la vitesse de réaction).

Les échanges chimiques entraînent alors un mécanisme de relaxation analogue à celui qu'on a vu pour le chloroforme, le temps de corrélation τ de l'échange chimique jouant le même rôle que le temps de relaxation du chlore. En étudiant la relaxation des protons de l'ammonium en fonction du

champ statique, on doit pouvoir en déduire une mesure de τ . Nous avons effectivement utilisé cette méthode pour des solutions de pH supérieur à 4. Pour des solutions plus acides, c'est-à-dire des valeurs de τ plus grandes, cette méthode n'est plus applicable ; nous avons pu cependant mesurer approximativement τ en étudiant la forme du signal : nous avons constaté en effet que même si la condition (1) est réalisée, le triplet se manifeste, à condition d'employer un champ excitateur h_1 suffisant.

Nous allons exposer successivement les deux méthodes employées.

III.A - MESURE DE τ PAR L'ETUDE DE LA REXALATION EN CHAMP STATIQUE FAIBLE -

III.A.1. - Théorie

Bien que présentant une certaine analogie avec le cas du chloroforme, la situation n'est pas exactement la même pour l'ion ammonium. En effet, dans le chloroforme, les fluctuations du champ local créées au niveau du proton sont dues aux transitions rapides des noyaux de chlore tandis que dans l'ion ammonium les fluctuations sont dues aux échanges chimiques, un proton donné passant d'un ion à l'autre.

SOLOMON [15, 16] a étudié les phénomènes de relaxation dûs à l'échange chimique dans la molécule HF. Il a montré que les équations d'évolution des moments cinétiques macroscopiques $\vec{I}$ des protons et $\vec{S}$ des noyaux de fluor sont de la forme :

$$\begin{cases} \frac{dI_z}{dt} = -\rho (I_z - I_0) - \sigma (S_z - S_0) \\ \frac{dS_z}{dt} = -\rho' (S_z - S_0) - \sigma' (I_z - I_0) \end{cases} \quad (5)$$

I_z et S_z sont les composantes de $\vec{I}$ et $\vec{S}$ le long de l'axe Oz parallèle au champ statique $\vec{H}_R$, I_0 et S_0 leur valeur à l'équilibre thermique dans $\vec{H}_R$. Les coefficients ρ σ ρ' σ' contiennent :

- des termes dûs à l'interaction dipolaire entre H et F, indépendants du champ statique

- et des termes dûs au couplage indirect (appelé aussi "interaction scalaire"), qui sont fonctions décroissantes du champ statique.

Les équations (5) sont valables pour la molécule HF formée de deux noyaux de spin 1/2. Nous avons, avec l'aide de SEIDEN, établi les équations relatives aux cas de l'ion NH_4^+ , formé d'un noyau de spin 1 et de quatre noyaux de spins 1/2.

Désignons par S_z la composante du moment cinétique macroscopique des noyaux d'azote suivant $\vec{H}_R$ (champ statique) et désignons par s_z la composante du moment cinétique moyen d'un noyau d'azote appartenant à un ion NH_4^+ donné. De même, désignons par I_z la composante du moment cinétique macroscopique des protons et par i_{1z} , i_{2z} , i_{3z} , i_{4z} les composantes des moments respectifs des quatre protons appartenant à l'ion considéré.

Pour écrire l'équation d'évolution relative à S_z nous considérons les

mouvements des quatre protons comme indépendants. Cette approximation est certainement satisfaisante en ce qui concerne l'échange chimique des protons ; elle l'est beaucoup moins en ce qui concerne le mouvement brownien relatif des protons de l'ion par rapport au noyau d'azote.

On a alors :

$$\frac{ds_z}{dt} = -\sigma' (i_{1z} + i_{2z} + i_{3z} + i_{4z} - 4 i_0) - 4 \rho' (s_z - s_0) \quad (6)$$

i_0 et s_0 sont les valeurs à l'équilibre, dans le champ H_R , de i_z et s_z .

ρ' et σ' sont calculés comme s'il n'y avait qu'un seul proton par ion. En effet le calcul rigoureux de ds_z/dt fait apparaître des fonctions de corrélation de la forme :

$$\sum_{j,k=1}^4 \overline{A_j(t) A_k(0)},$$

les sommations étant sur les quatre protons. Les expressions croisées $A_j(t) A_k(0)$ sont nulles en vertu de l'hypothèse de l'indépendance des mouvements des protons et puisque $\overline{A} = 0$. On a donc :

$$\sum_{j,k=1}^4 \overline{A_j(t) A_k(0)} = \sum_{j=1}^4 \overline{A_j(t) A_j(0)}$$

On passe facilement de l'équation (6) à l'équation relative à S_z , en remarquant que l'on a :

$$i_{1z} = i_{2z} = i_{3z} = i_{4z}$$

à cause de la symétrie de l'ion, (6) devient donc :

$$\frac{dS_z}{dt} = -4 \rho' (S_z - S_0) - \sigma' (I_z - I_0) \quad (7)$$

De la même façon on écrira, pour i

$$\frac{di_{jz}}{dt} = -\rho (i_{jz} - i_0) - \sigma (s_z - s_0) \quad (8)$$

en calculant ρ et σ comme s'il n'y avait qu'un proton par ion. En sommant l'équation (8) pour les quatre protons, il vient :

$$\frac{dI_z}{dt} = -\rho (I_z - I_0) - 4 \sigma (S_z - S_0) \quad (9)$$

Les équations (7) et (9) constituent les équations d'évolution cherchées ; mais elles ne tiennent compte que des interactions entre noyau d'azote et protons d'un même ion, sans faire intervenir les autres modes de relaxation possibles. Il faut donc les modifier légèrement.

a) L'interaction dipolaire entre les quatre protons d'un même ion induit un phénomène de relaxation pour I_z caractérisé par un temps de rela-

xation T_1' . Il convient d'observer que la description de la relaxation dipolaire des protons occupant les sommets d'un tétraèdre régulier par un seul temps T_1' ne constitue qu'une approximation (qui a été trouvée assez satisfaisante par HUBBARD [7]. On remplace donc (9) par :

$$\frac{dI_z}{dt} = - \left(\rho + \frac{1}{T_1'} \right) (I_z - I_0) - 4 \sigma (S_z - S_0) \quad (10)$$

b) Il faut tenir compte de la relaxation quadrupolaire de ceux des noyaux d'azote qui, dans la solution, appartiennent à des molécules NH_3 . En effet le noyau d'azote possède un faible moment quadrupolaire. Dans la molécule d'ammoniac, l'interaction de ce moment quadrupolaire avec le gradient de champ électrique est à l'origine d'un mécanisme de relaxation. Nous appellerons T_1'' le temps de relaxation du noyau d'azote dans NH_3 . Dans l'ion NH_4^+ il n'y a pas de gradient de champ électrique à cause de la symétrie de l'ion et il n'y a donc pas de relaxation quadrupolaire. Si on désigne par P la probabilité qu'un noyau d'azote appartienne à un groupement NH_3 , il vient pour remplacer (7) :

$$\frac{dS_z}{dt} = - \left[4 \rho' (1 - P) + \frac{P}{T_1''} \right] (S_z - S_0) - \sigma' (I_z - I_0) \quad (11)$$

Donnons maintenant les expressions des coefficients des équations (10) et (11).

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = S(S+1) \left(\frac{4}{3} \delta + Y \right) \\ \sigma = I(I+1) \left(\frac{2}{3} \delta - Y \right) \\ \rho' = I(I+1) \left(\frac{4}{3} \delta + Y \right) \\ \sigma' = S(S+1) \left(\frac{2}{3} \delta - Y \right) \end{array} \right. \quad (12)$$

$I = \frac{1}{2}$, spin du proton

$S = 1$, spin du noyau d'azote

$$Y = \frac{2}{3} \frac{A^2 \tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} \quad (13)$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} A, \text{ couplage indirect proton-noyau d'azote} \\ \tau, \text{ temps de corrélation des échanges chimiques} \\ \omega_I = |\gamma_I H_R|, \text{ pulsation de Larmor du proton dans le champ } H_R \\ \omega_S = |\gamma_S H_R|, \text{ pulsation du noyau d'azote} \end{array} \right.$

δ est dû au couplage dipolaire proton noyau d'azote. On a, en première approximation :

$$\delta = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c}{b^6} \quad (14)$$

τ_c temps de corrélation des mouvements browniens

b distance N-H dans NH_4^+ .

$$\frac{1}{T_1} = 4,5 \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{b^6} I(I+1) \quad (15)$$

avec b' distance de deux protons dans NH_4^+ .

On a :

$$\frac{b'}{b} = \sqrt{\frac{8}{3}} \quad (16)$$

P est le rapport des concentrations en molécules d'ammoniac et en ions ammonium. Si l'on admet la validité de l'équation d'équilibre (2), on a :

$$P = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{C}{[\text{H}^+]} \quad (17)$$

la constante C étant de l'ordre de 10^{-9} .

Les équations différentielles couplées (10) et (11) montrent que les phénomènes sont plus compliqués que dans le cas du chloroforme. Pour le chloroforme, l'interaction indirecte produit simplement une augmentation de l'inverse du T_1 , fonction du champ H_R et égale à :

$$\frac{2}{3} J^2 S(S+1) \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2}$$

Mais dans l'ion ammonium on ne peut même plus parler de T_1 car les solutions des équations (10) et (11) sont formées de la somme de deux fonctions exponentielles du temps, avec deux constantes de temps. Ces constantes de temps dépendent du terme dû à l'interaction indirecte :

$$Y = \frac{2}{3} A^2 \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2}$$

mais d'une façon compliquée. L'interprétation des résultats expérimentaux exigera donc des calculs assez longs.

III. A. 2. - Résultats expérimentaux

Pour mettre en évidence l'influence d'un champ statique H_R sur la relaxation des protons, nous avons utilisé un montage analogue à celui qui nous a servi dans l'étude du chloroforme (chapitre II). Pour se rendre de l'électroaimant à la bobine de résonance, le liquide suit deux trajets possibles :

- un "trajet court" (a), qui dure 3 secondes et où la relaxation se produit en présence du champ terrestre. Soit s_a l'amplitude du signal obtenu.

- un "trajet long" (b), obtenu en intercalant dans le trajet (a) un récipient de volume $V_R = 160 \text{ cm}^3$, placé dans un champ réglable H_R . Le li-

quide séjourne 3,2 secondes dans le champ H_R ; la durée totale du trajet (b) est donc de 6,2 s. Soit s_b le signal obtenu, fonction de la grandeur de H_R . La figure 7 montre par exemple les signaux observés pour une solution de pH 8,2, le liquide suivant le trajet long b. A droite le champ H vaut 120 G, à gauche il vaut 2 G. On constate une dépolarisation par relaxation nettement plus intense en champ faible. Si la relaxation dans le volume V_R pouvait être décrite par un seul temps de relaxation T, on aurait la formule :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{3,2} \text{Log} \frac{s_a}{s_b} = Z \quad (18)$$

C'est pourquoi nous avons représenté sur la figure 8 les résultats expérimentaux en portant en abscisse H_R et en ordonnée la quantité Z. Les différentes courbes correspondent à différents pH.

III. A. 3. - Calcul de τ

Un examen sommaire des courbes expérimentales montre :

1/ que Z est plus petit en champ fort, ce qui indique une relaxation plus intense. En effet le terme dû à l'interaction scalaire Y (13) est une fonction décroissante du champ H_R . On peut l'écrire sous la forme :

$$Y = \frac{Y_0}{1 + (H_R/H_R^0)^2}$$

en posant :

$$Y_0 = \frac{2}{3} A^2 \tau$$

et

$$|H_R^0(\gamma_I - \gamma_S)\tau| = |(\omega_I^0 - \omega_S^0)\tau| = 1$$

Y_0 est la valeur de Y en champ très faible.

H_R^0 est la valeur de H_R pour laquelle $Y = \frac{Y_0}{2}$.

Lorsque H_R est grand devant H_R^0 , Y est négligeable.

2/ Que la valeur caractéristique H_R^0 décroît avec le pH, ce qui signifie que τ est plus grand en milieu acide, comme on l'attendait.

Pour évaluer τ (ou H_R^0) avec précision il faut revenir aux équations (10) et (11). Pour calculer les coefficients de ces équations (voir les formules (12) à (17)) nous sommes partis des valeurs numériques suivantes :

$A = 2\pi \times 53 \text{ s}^{-1}$, mesuré directement (chapitre I)

I, S, γ_I , γ_S sont bien connus

$\frac{1}{T_1}$ et δ sont liés par la relation (formules 14 et 15) :

$$\frac{1/T_1}{\delta} = 4,5 (I + 1) I \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right)^2 \left(\frac{b}{b'} \right)^6$$

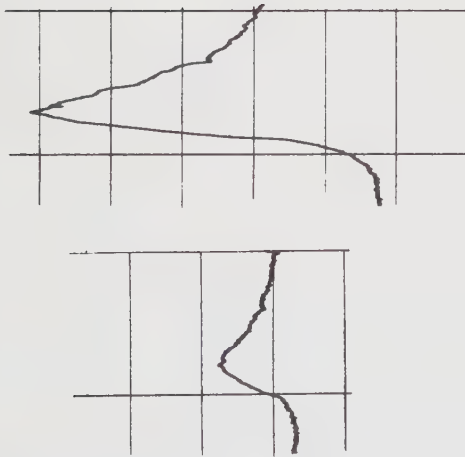


Figure 7 - Intensité du signal de résonance des protons d'une solution de nitrate d'ammonium de $\text{pH} = 8,2$ après un séjour de 3,2 s dans le champ statique H_0 . A gauche H_0 vaut 2 G, à droite il vaut 120 G : la dépolarisation par relaxation est bien plus intense en champ faible.

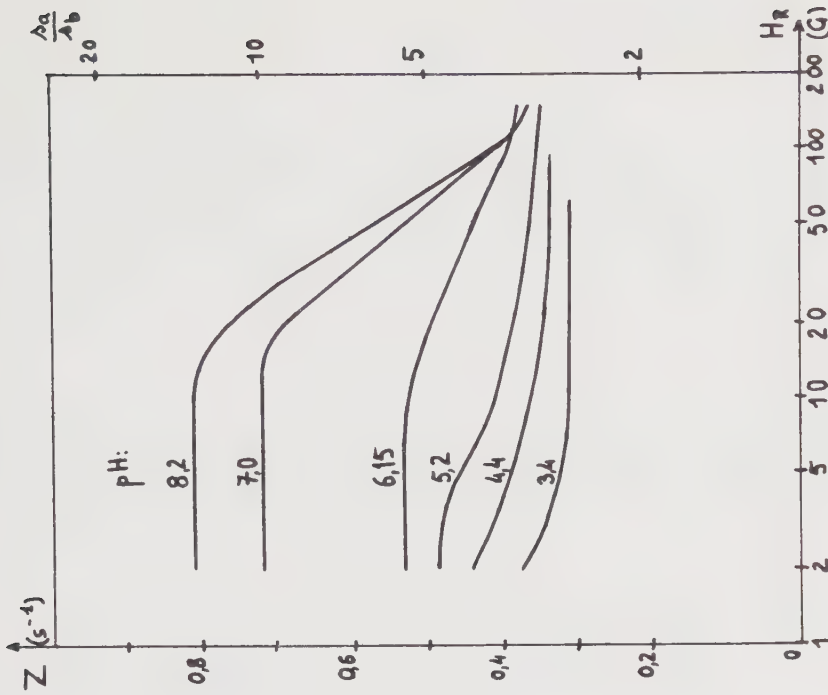


Figure 8 - Relaxation des protons de NH_4^+ en fonction du champ statique H_0 pour différents pH (courbes expérimentales). On a porté en ordonnée :

$$Z = \frac{1}{3,2} \text{Log} (s_a/s_b)$$

s_a : signal correspondant au trajet court a

s_b : signal correspondant au trajet long b, comportant un séjour de 3,2 s dans le champ H_0 .



Tous calculs faits il vient :

$$\frac{1/T_1'}{\delta} = 25$$

On a pris pour $1/T_1'$ la valeur obtenue pour Z en champ fort : en effet dans ces conditions la relaxation due à l'interaction scalaire est négligeable ; seule subsiste la relaxation dipolaire, pour laquelle $1/T_1'$ est le terme prépondérant : la figure 8 montre d'ailleurs qu'en champ fort Z ne dépend pas du pH. On prend donc :

$$1/T_1' = 0,3 \quad \text{s}^{-1}$$

d'où :

$$\delta = 0,012 \quad \text{s}^{-1}$$

Le terme $1/T_1''$ fut évalué par la mesure de la largeur des raies de l'azote dans l'ammoniac pur, publiées par OGG [10]. Nous avons adopté :

$$\frac{1}{T_1''} = 100 \quad \text{s}^{-1}$$

P est donné en fonction du pH par la formule (17)

$$P = \frac{10^{-9}}{[H^+]} \quad \text{avec} \quad [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Pour résoudre les équations il faut en plus connaître les conditions initiales. Dans le champ fort de l'électroaimant, I_z et S_z sont dans le rapport :

$$\frac{I_z}{S_z} = 4 \times \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \times \frac{I(I+1)}{S(S+1)} = 20 \quad (20)$$

D'autre part I_0 et S_0 (valeurs de I_z et S_z à l'équilibre dans H_R) sont pris égaux à zéro car H_R (≤ 120 G) est toujours petit devant le champ de l'électroaimant (20 000 G.).

Il ne reste plus qu'à fixer le coefficient τ (ou H_R^0) pour chaque valeur de pH, pour pouvoir effectuer le calcul.

Le calcul correspondant à un trajet (b) donné se décompose en trois étapes :

1ère étape : de l'électroaimant au volume V_R (durée 1,2 s).

Pour cette partie, H_R est égal au champ terrestre : les conditions initiales sont données par (20).

2ème étape : séjour dans le volume V_R (durée 3,2 s) en présence du champ H_R donné. Les conditions initiales sont les conditions finales données par la 1ère étape du calcul.

3ème étape : du volume V_R à la bobine de résonance (durée 1,8 s) ; le champ statique est de nouveau le champ terrestre. Les conditions initiales sont fournies par la 2ème étape du calcul.

Finalement on trouve une valeur de I_z , proportionnelle au signal s_b .

D'autre part on calcule la valeur de I_z après le trajet court (a) (durée 3 s) en présence du champ terrestre : on obtient une valeur proportionnelle à s_a .

Chacune de ces étapes de calcul consiste en la résolution d'un système de deux équations différentielles linéaires. Il n'y a aucune difficulté théorique, mais les calculs sont laborieux, car le paramètre τ est fixé par tâtonnements. Nous avons utilisé une petite machine analogique pour dégrossir le problème. Pour chaque valeur de pH, la première approximation fut de prendre pour H_r^0 la valeur de H_r qui correspond sur la courbe expérimentale à une valeur de Z égale à la moyenne arithmétique des valeurs atteintes en champ fort et en champ faible. Puis cette première valeur fut ajustée par approximations successives.

Les valeurs de τ (et de H_r^0) finalement adoptées sont représentées par des petits cercles sur la figure 10. Les courbes obtenues par le calcul à partir de ces valeurs sont représentées sur la figure 9. On constate qu'on obtient des variations de Z en fonction de H_r quatre fois plus faibles environ que les variations mesurées. On pourrait diminuer cet écart en modifiant les valeurs de τ adoptées ; mais alors les courbes calculées se trouvent déplacées vers la gauche par rapport aux courbes expérimentales. Nous avons préféré nous attacher à conserver l'abscisse, c'est-à-dire la valeur de H_r^0 .

Nous n'avons pas trouvé d'explication simple pour cette discordance, dans un sens inattendu, entre l'expérience et le calcul. Il est probable que les échanges chimiques sont plus complexes que ceux décrits par la formule (1) : l'observation de la forme du signal (partie B de ce chapitre) donne à penser en effet que les protons de l'eau de solution participent à ces échanges.

On peut observer sur la figure 8 que lorsque l'acidité croît, la courbe s'applatit et tend vers une droite parallèle à l'axe des abscisses. La mesure de τ devient de plus en plus imprécise, et pratiquement impossible pour des pH inférieurs à 4. La raison en est que pour ces pH, τ est important, le terme de relaxation scalaire Y prend en champ faible une valeur $Y_0 = 2/3 A^2 \tau$ très grande ($\gg 1 \text{ s}^{-1}$). L'évolution du moment I_z est alors la somme de deux fonctions exponentielles du temps dont une tend très rapidement vers zéro (constante de temps de l'ordre de $1/Y_0$) et est inobservable. On ne mesure plus alors que la constante de temps de l'autre fonction exponentielle ; cette constante de temps tend vers une valeur limite indépendante de τ .

III. B - MESURE DE τ PAR L'ETUDE DE LA RELAXATION DANS LE TRIEDRE TOURNANT -

Pour un champ exciteur h_1 infiniment petit, le triplet des protons est résolu si l'on a la condition :

$$\tau \gg \frac{1}{A} \quad \left(\frac{1}{A} = 3 \times 10^{-3} \text{ s} \right) \quad (21)$$

La figure 11 montre le signal obtenu pour $h_1 = 0,43 \text{ mG}$ avec des solutions de pH croissants, c'est-à-dire pour des valeurs de τ décroissantes. On constate que le triplet est encore visible pour $\text{pH} = 2,1$, mais qu'on n'observe

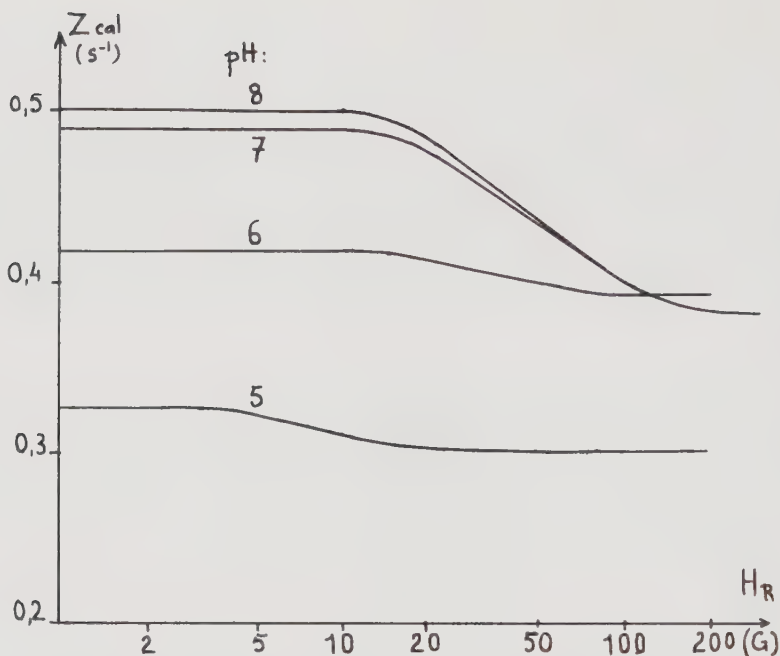


Figure 9 - Courbes obtenues par le calcul à partir des valeurs de τ représentées par des petits cercles sur la figure 10. Ces courbes sont à comparer avec les courbes expérimentales de la figure 8.

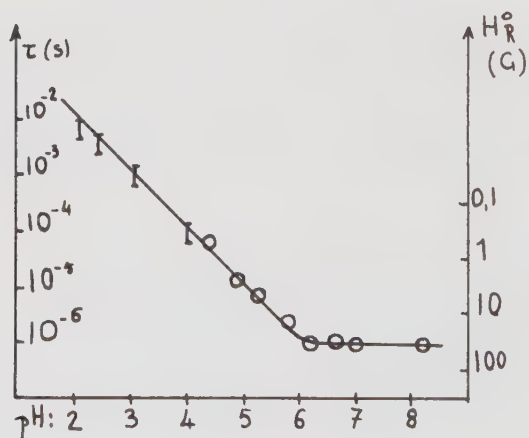


Figure 10 - Temps de corrélation τ des échanges chimiques en fonction du pH dans une solution de NO_3NH_4 . Les cercles représentent des valeurs obtenues par la méthode exposée dans la partie A du chapitre III, et les tirets les résultats de la méthode exposée en III. B.

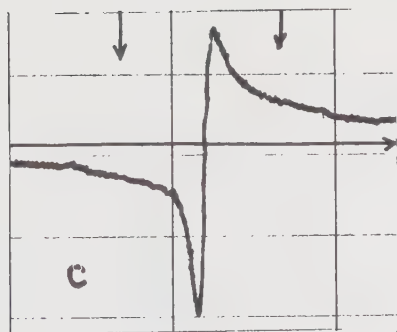
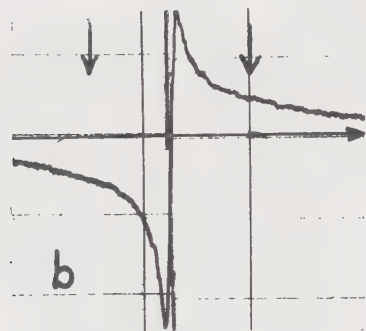
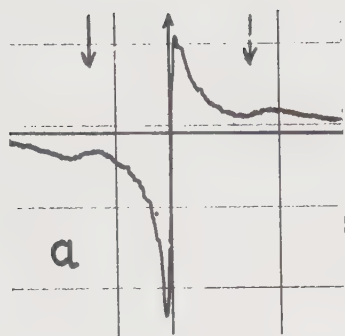


Figure 11 - Disparition du triplet de NH_4^+ pour des pH croissants, en présence d'un champ excitateur faible : $h_1 = 0,43 \text{ mG}$. a) $\text{pH} = 2,1$ on distingue le triplet ; b) $\text{pH} = 2,4$ et c) $\text{pH} = 3,1$ on n'observe plus qu'une raie. Les flèches représentent les positions des composantes latérales obtenues avec un $\text{pH} = 1$ (figure 3a).

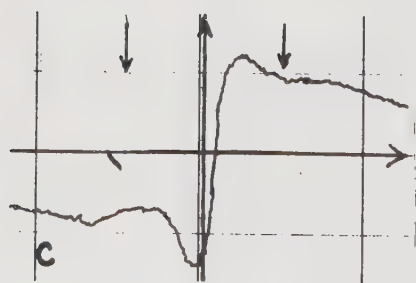
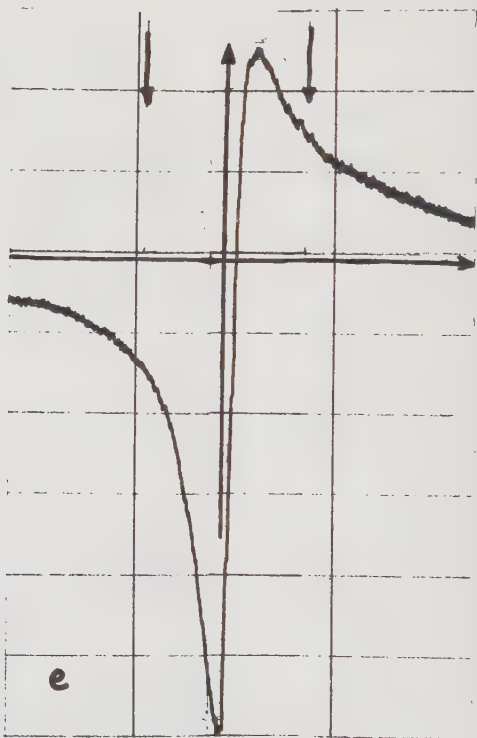
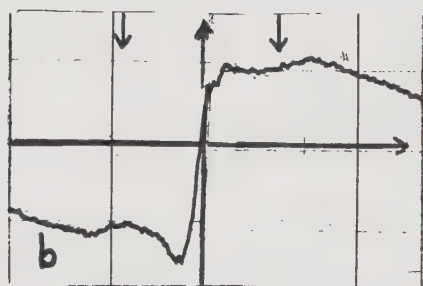
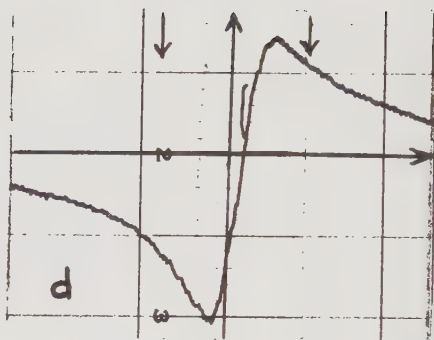
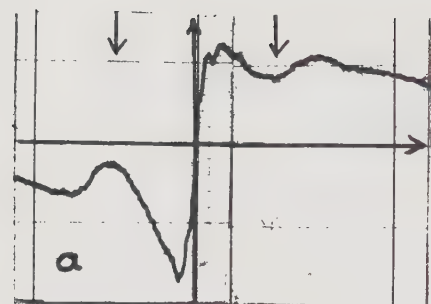


Figure 12 - Signal de NH_4^+ , pour un champ exciteur $h_1 = 1,4 \text{ mG}$, plus fort que dans la figure 11. La structure fine se manifeste sur les enregistrements : a) $\text{pH} = 2,1$; b) $\text{pH} = 2,4$; c) $\text{pH} = 3,1$. Pour l'enregistrement d) ($\text{pH} = 4,2$) on ne voit plus qu'une raie ; cependant le signal est moins intense dans la région centrale que pour l'enregistrement e) correspondant à $\text{pH} = 5$.

plus qu'une raie pour des pH supérieurs. La condition (21) n'est donc plus réalisée dès que $\text{pH} > 2,1$ environ.

Mais si l'on emploie un champ excitateur plus intense, $h_1 = 1,4 \text{ mG}$, on constate (figure 12) :

1/ que le triplet est encore visible pour $\text{pH} = 2,4$ et $\text{pH} = 3,1$;

2/ que, pour $\text{pH} = 4,25$, c'est-à-dire un temps τ encore plus court, le triplet n'est plus visible, mais le signal est nettement amoindri dans la partie centrale, comme on peut le vérifier en comparant avec le signal donné par la solution de $\text{pH} = 5$.

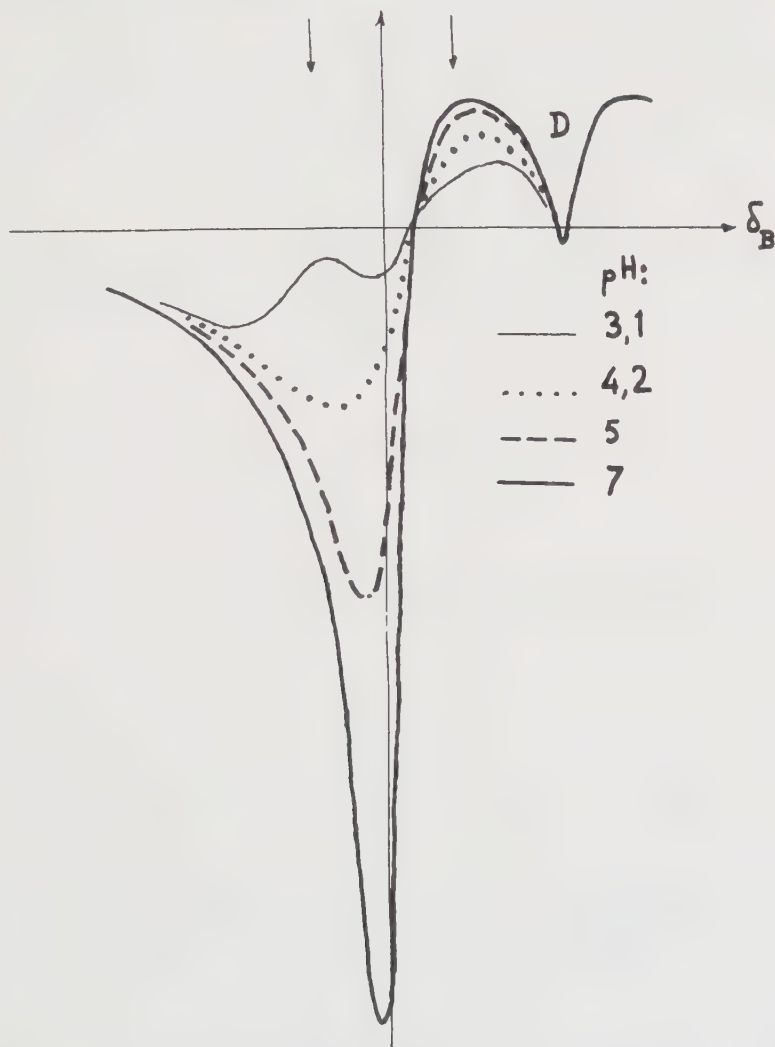


Figure 13 - Reproduction des signaux obtenus avec une excitation $h_1 = 4,3 \text{ mG}$, pour quatre valeurs du pH. Lorsque le pH diminue on observe une diminution du signal, du moins dans la région centrale. La dépression D visible sur les quatre enregistrements est due à une particularité de fonctionnement du spectrographe qui n'intervient pas ici [13].

Ces phénomènes sont d'autant plus sensibles que le champ exciteur est fort, ainsi qu'on peut l'observer sur la figure 13, où l'on a superposé les signaux obtenus avec $h_1 = 4,3$ mG, pour différents pH. On constate que même pour une solution de pH = 5, le signal est diminué dans la région centrale, par comparaison avec le signal correspondant à pH = 7,6 (loin du centre, au contraire, il n'y a pas de diminution sensible) ; or pour pH = 5, la première méthode de mesure de τ montre qu'il vaut environ 10^{-5} seconde, soit plusieurs centaines de fois moins que $1/A$.

L'emploi d'un champ exciteur fort provoque donc une relaxation supplémentaire, même si le temps de corrélation d'échange est petit devant $1/A$.

Mc CONNELL [9] a établi les équations de Bloch modifiées pour un noyau passant par échanges chimiques d'un site A à un site B. Ces équations tiennent compte de l'intensité du champ exciteur h_1 . Mais il n'en a donné la résolution complète que dans le cas où h_1 est infiniment petit. D'autre part, comme nous l'avons déjà signalé, les équations de Bloch sont peu exploitables dans le cas d'un écoulement constant de l'échantillon. C'est pourquoi nous exposerons une méthode différente.

III. B. 1. - Etude théorique (figure 14)

Plaçons nous dans le trièdre OXYZ tournant avec $\vec{h}_1$ à la vitesse ω_1 . La composante suivant Oz du champ effectif peut prendre trois valeurs :

$$\delta_B, \delta_B + \Delta, \delta_B - \Delta$$

en posant

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta = \left| \frac{A}{\gamma_I} \right| = 12,4 \text{ mG} \\ \delta_B = H_B + \frac{\omega_1}{\gamma_I} \end{array} \right.$$

où H_B est le champ statique au centre de la bobine B, et γ_I le rapport gyro-magnétique du proton.

δ_B serait la valeur de la composante sur Oz du champ effectif en l'absence d'interaction indirecte.

Δ est l'écart des composantes du triplet du proton exprimé en champ.

Un proton donné est soumis à l'une des trois valeurs du champ effectif $\vec{H}_{ef+}$, $\vec{H}_{ef-}$, $\vec{H}_{ef0}$, selon l'orientation du noyau d'azote auquel il est lié. Au facteur de Boltzmann près ces trois valeurs sont également probables.

A cause des échanges chimiques un proton donné ne reste lié à un noyau d'azote donné que pendant un certain intervalle de temps, dont la valeur est distribuée aléatoirement autour de la valeur moyenne τ . Un même proton subit donc alternativement les trois valeurs possibles du champ effectif. Le problème est d'étudier le comportement moyen des protons, soumis à un champ dont les variations sont quantifiées, pendant la durée de séjour dans la bobine B.

Nous adopterons un point de vue classique, c'est-à-dire que nous admettrons qu'un proton soumis à une valeur $\vec{H}_{ef}$ du champ effectif a son moment magnétique qui tourne autour de la direction de $\vec{H}_{ef}$ avec la vitesse angulaire $-\gamma_I \vec{H}_{ef}$.

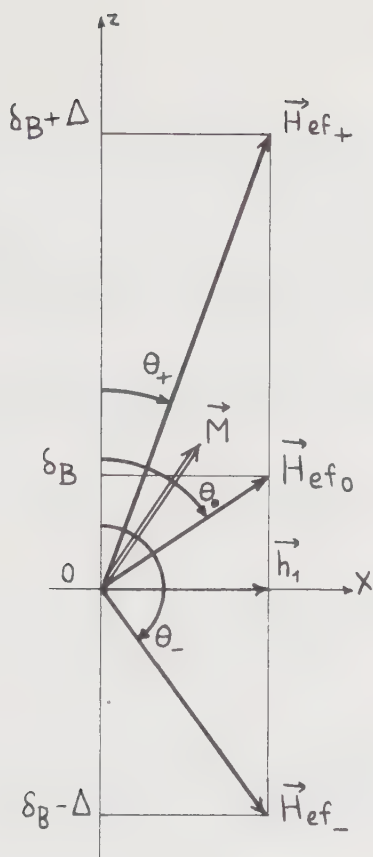


Figure 14. - Représentation dans le trièdre tournant avec $\vec{h}_1$ des trois positions possibles du champ effectif subi par un proton, suivant l'orientation du noyau d'azote auquel il est lié.

Afin de construire un modèle simplifié nous ferons les approximations suivantes :

- le temps pendant lequel le champ effectif conserve une valeur donnée est supposé constant et égal à τ ;
- les phénomènes de relaxation directe sont négligés.

Le problème peut alors s'énoncer ainsi :

Un vecteur $\vec{M}$ est soumis à des rotations autour de trois vecteurs $\vec{H}_{ef+}$, $\vec{H}_{ef0}$, $\vec{H}_{ef-}$. Chaque rotation dure le temps τ et les angles de rotation sont respectivement :

$$-\gamma_I \tau H_{ef+}, -\gamma_I \tau H_{ef0}, -\gamma_I \tau H_{ef-}$$

On appellera ces trois rotations $\mathcal{R}_+$, $\mathcal{R}_0$, $\mathcal{R}_-$. Ces rotations interviennent dans un ordre arbitraire, mais sont également probables. On cherche la moyenne de toutes les positions finales possibles de $\vec{M}$ au bout d'un temps t_0 (durée du séjour dans la bobine B), c'est-à-dire après un nombre de rotations égal à :

$$n_0 = \frac{t_0}{\tau}.$$

On considère donc la polarisation initiale comme somme d'un grand nombre de moments magnétiques élémentaires qui subissent toutes les suites possibles de n_0 rotations de type $\mathcal{R}_+$, $\mathcal{R}_0$ ou $\mathcal{R}_-$ et on cherche la somme de ces moments élémentaires dans leurs positions finales.

On prend comme position initiale $\vec{M}_i$ la position qu'aurait le moment magnétique en l'absence de couplage indirect. Que l'on soit dans les conditions de "passage adiabatique" ou dans les conditions du "passage soudain" [13], cette position est alignée sur H_{eff_0} .

Appelons R_+ , R_0 , R_- les trois matrices appliquées aux composantes de $\vec{M}$ représentant les trois rotations $\mathcal{R}$. Au bout d'un temps τ à partir de l'instant initial, c'est-à-dire après une rotation, la valeur moyenne des trois positions possibles de $\vec{M}$ est :

$$\vec{M}_1 = \frac{(R_+) + (R_0) + (R_-)}{3} \vec{M}_i$$

Après n rotations, c'est-à-dire au bout du temps $t = n\tau$, la valeur moyenne des 3^n positions possibles de $\vec{M}$ est :

$$\vec{M}_n = \left[\frac{(R_+) + (R_0) + (R_-)}{3} \right]^n \vec{M}_i \quad (22)$$

Ce résultat peut surprendre par sa simplicité, mais il est facile de voir que le développement du crochet donne bien les 3^n suites possibles de rotations.

On est ramené au calcul de la $n^{\text{ème}}$ puissance d'une matrice. Ce calcul se fait par récurrence :

Posons :

$$Q = \frac{(R_+) + (R_0) + (R_-)}{3} = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ d_1 & e_1 & f_1 \\ g_1 & h_1 & i_1 \end{bmatrix}$$

et

$$Q^n = \begin{bmatrix} a_n & b_n & c_n \\ d_n & e_n & f_n \\ g_n & h_n & i_n \end{bmatrix} \quad (23)$$

On peut écrire :

$$\begin{bmatrix} a_n & b_n & c_n \\ d_n & \dots & \dots \\ g_n & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ d_1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1} \\ d_{n-1} & \dots & \dots \\ g_{n-1} & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Les éléments de la première colonne de Q_n et Q_{n-1} sont liés par les relations :

$$\begin{cases} a_n = a_1 & a_{n-1} & + & b_1 & d_{n-1} & + & c_1 & g_{n-1} \\ d_n = d_1 & a_{n-1} & + & e_1 & d_{n-1} & + & f_1 & g_{n-1} \\ g_n = g_1 & a_{n-1} & + & h_1 & d_{n-1} & + & i_1 & g_{n-1} \end{cases}$$

De ces relations on peut extraire une relation à coefficients constants entre quatre termes d'indices consécutifs, de la forme :

$$a_n = p a_{n-1} + q a_{n-2} + r a_{n-3} \quad (24)$$

On a d'ailleurs la même relation de récurrence pour tous les éléments $b_n, c_n, \dots, i_n$.

Si on cherche les solutions de forme exponentielle λ^n de cette relation, on est amené à trouver les racines de l'équation du 3ème degré :

$$\lambda^3 = p \lambda^2 + q \lambda + r.$$

Cette équation n'est autre que l'équation aux valeurs propres de la matrice Q .

Soient $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ les trois valeurs propres. La solution générale de la relation de récurrence (24) est :

$$a_n = C_1 \lambda_1^n + C_2 \lambda_2^n + C_3 \lambda_3^n \quad (25)$$

Les coefficients C_1, C_2, C_3 sont fixés par la position initiale $\vec{M}_i$; tous les éléments $b_n, c_n, \dots$ sont donnés par des formules analogues, avec des constantes C différentes.

Le problème est donc théoriquement résolu.

Le calcul complet serait cependant laborieux. Nous le traiterons en introduisant des simplifications.

Ecrivons la matrice représentant une rotation d'un angle $\varepsilon = -\gamma_I \tau H_{ef}$, autour du vecteur $\vec{H}_{ef}$ faisant l'angle θ avec Oz :

$$R = \begin{bmatrix} 1-(1-\cos \varepsilon) \cos^2 \theta & -\sin \varepsilon \cos \theta & (1-\cos \varepsilon) \sin \theta \cos \theta \\ \sin \varepsilon \cos \theta & \cos \varepsilon & -\sin \varepsilon \sin \theta \\ (1-\cos \varepsilon) \sin \theta \cos \theta & \sin \varepsilon \sin \theta & 1-\sin^2 \theta (1-\cos \varepsilon) \end{bmatrix}$$

On a à faire la somme de trois matrices du type ci-dessus, et à en trouver les valeurs propres. On va supposer pour la suite du calcul que les angles ε sont petits. En effet, dans la zone qu'on étudie, H_{ef} est de l'ordre de Δ (ou plus petit), et d'autre part τ est supposé petit devant $1/A = |\Delta / \gamma_I|$, puisqu'on étudie les cas où le triplet n'est pas visible pour un champ h_1 très petit. Cette condition n'est pas réalisée

- d'une part loin du centre du signal, mais ceci n'est pas grave car la relaxation est alors négligeable ;

- d'autre part pour les valeurs de τ qui ne sont pas très petites

devant $1/A$, c'est-à-dire pour les solutions les plus acides. Nous reviendrons sur ces points plus bas.

Avec cette hypothèse, la matrice $3Q = \Sigma R$ s'écrit, en développant les fonctions sinusoïdales de ϵ au 2e ordre :

$$3Q = \begin{bmatrix} 3 - \sum \frac{\epsilon^2}{2} \cos^2 \theta & - \sum \epsilon \cos \theta & \sum \frac{\epsilon^2}{2} \sin \theta \cos \theta \\ \sum \epsilon \cos \theta & 3 - \sum \frac{\epsilon^2}{2} & - \sum \epsilon \sin \theta \\ \sum \frac{\epsilon^2}{2} \sin \theta \cos \theta & \sum \epsilon \sin \theta & 3 - \sum \frac{\epsilon^2}{2} \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

les sommations étant relatives aux trois positions possibles de $\vec{H}_{ef}$ (figure 14).

Les composantes de $\vec{H}_{ef}$ sont :

- sur OX : h_1

$$\begin{aligned} \text{- sur Oz : } D &= \begin{cases} \delta_0 + \Delta \\ \delta_0 \\ \delta_0 - \Delta \end{cases} \quad \text{respectivement pour les trois positions possibles.} \end{aligned}$$

On a donc :

$$H_{ef}^2 = h_1^2 + D^2$$

$$\operatorname{tg} \theta = h_1 / D$$

$$\epsilon = -\gamma_I \tau H_{ef} = \alpha / \sin \theta$$

en posant :

$$\alpha = -\gamma_I \tau h_1.$$

On trouve alors assez facilement que la matrice Q n'a qu'une valeur propre réelle, proche de l'unité. Son développement jusqu'au deuxième ordre s'écrit :

$$\lambda = 1 - \frac{\alpha^2}{3} \frac{\Delta^2}{(h_1^2 + \delta_0^2)} = 1 - \frac{\alpha^2}{3} \frac{\Delta^2}{H_{ef0}^2}.$$

La direction propre qui lui correspond est celle de $\vec{H}_{ef0}$, c'est-à-dire justement la direction initiale du moment $\vec{M}_i$. Ceci signifie que l'équation :

$$\vec{M}_n = Q^n \vec{M}_i$$

peut être remplacée par :

$$\vec{M}_n = \lambda^n \vec{M}_i.$$

Cette relation représente une décroissance exponentielle du moment M . On peut l'écrire sous la forme approchée :

$$\vec{M}_n = \vec{M}_i \exp \left(- n \frac{\alpha^2}{3} \frac{\Delta^2}{H_{efo}^2} \right)$$

ou, en faisant apparaître le temps $t = n\tau$:

$$\vec{M}(t) = \vec{M}_i \exp \left(- \frac{1}{3} \gamma_I^2 h_1^2 \tau \frac{\Delta^2}{H_{efo}^2} t \right)$$

On peut donc caractériser la relaxation dans le trièdre tournant par la constante de temps T :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 h_1^2 \tau \frac{\Delta^2}{H_{efo}^2} \quad (26)$$

Le calcul à partir de la matrice densité a été fait par Mr LEPINE, du Laboratoire du Dr SOLOMON. Il fournit le même résultat au facteur deux près, soit :

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{3} \gamma_I^2 h_1^2 \tau \frac{\Delta^2}{H_{efo}^2}.$$

La formule (26) est, au moins qualitativement, en bon accord avec les résultats expérimentaux, comme on peut s'en convaincre en observant les figures 11, 12 et 13 :

- la relaxation est d'autant plus intense que τ est grand, c'est-à-dire que le pH est faible

- le facteur Δ^2/H_{efo}^2 montre que la relaxation est d'autant plus intense qu'on se rapproche du centre du signal. Loin du centre ($H_{efo} \gg \Delta$) elle est négligeable ; remarquons que dans ce cas, les angles ε ne sont pas petits et la formule (26) n'est plus valable : la relaxation loin du centre est encore plus faible que celle que donne la formule approchée.

- Au centre du signal ($H_{efo} = h_1$), $1/T$ est maximum :

$$\frac{1}{T_M} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \Delta^2 \tau$$

On vérifie bien sur les figures 11 et 12 que la dépolarisation est intense au centre de la raie, sauf pour les pH les plus faibles. Dans ce dernier cas, τ étant grand, les angles ε ne sont pas petits et la formule (26) n'est plus valable. Il est d'ailleurs clair, en se plaçant dans un cas extrême, que pour des solutions très acides (pH = 1), pour lesquelles $\tau \gg 1/A$, les phénomènes seront entièrement différents et ne pourront plus être interprétés en considérant une relaxation dans le trièdre tournant ; en particulier, au lieu d'une raie on observera un triplet.

III. B.2. - Application à la mesure de τ

Dans le trièdre tournant la polarisation décroît suivant la loi :

$$\vec{M}(t) = \vec{M}_i \exp \left(- \frac{t}{T} \right).$$

Le signal continu observé est proportionnel à la moyenne de M prise sur la durée t_0 du séjour du liquide dans la bobine B. Cette moyenne est :

$$k \vec{M}_i = \frac{T}{t_0} (1 - e^{-t_0/T}) \vec{M}_i. \quad (27)$$

Le signal observé est donc multiplié par le nombre $k < 1$. Superposons le signal donné par une solution très basique avec le signal donné par une solution de pH quelconque, comme nous l'avons fait sur la figure 13. On peut mesurer en fonction de l'abscisse (balayage en champ) la valeur de k . k est minimum au centre et tend vers un loin du centre. Or k est donné théoriquement par la formule (27), T étant donné par la formule (26). Dans ces formules tous les paramètres sont connus, sauf τ . Pour chaque valeur du pH, on cherche la valeur de τ qui donne le meilleur accord entre la théorie et l'expérience. Pour un pH donné la mesure pouvait être faite avec différentes valeurs du champ exciteur h_1 : les valeurs obtenues pour τ étaient concordantes.

Les valeurs ainsi trouvées sont représentées par des tirets sur la figure 10. La longueur du tiret donne une idée de la précision escomptée. Il est satisfaisant de constater que ces mesures se raccordent bien avec celles qui ont été obtenues par la première méthode (partie A). Ceci peut être considéré comme une justification a posteriori de la théorie de la relaxation dans le trièdre tournant.

Interprétation des résultats des deux méthodes

Pour des pH inférieurs à 6, on constate sur la figure 10 que les points sont sur une droite à 45° , ce qui montre que τ (donc l'inverse de la vitesse de l'échange chimique) est proportionnel à la concentration en ions H^+ . Ceci est en accord avec les équations d'échanges chimiques (1) (2) et (3).

Nous devons cependant faire la remarque suivante. La diminution observée (figure 13) en passant de pH 7,6 à pH 3,1 est proche de 100 % pour certaines valeurs du champ de balayage porté en abscisse. Ceci est assez étonnant, si l'on pense que les protons de l'eau de solution sont plus nombreux que les protons contenus dans des ions NH_4^+ . Les protons de l'eau devraient donner un signal propre indépendant du pH et la diminution du signal ne devrait jamais atteindre 50 %. On est donc amené à penser que les protons de l'eau participent aux échanges chimiques et que les phénomènes sont plus compliqués que les équations d'échanges adoptées.

CONCLUSION

L'étude de la forme des signaux de résonance obtenus nous a montré que le comportement des moments nucléaires contenus dans un liquide circulant en permanence est bien différent de celui qu'on observe dans le cas habituel d'un échantillon immobile. La forme et l'intensité des signaux dépendent non seulement du débit et de l'intensité du champ exciteur, mais aussi du trajet suivi par le liquide lorsqu'il pénètre dans les champs de résonance.

Nous avons vu d'autre part que le spectrographe à polarisation préalable se prête bien à l'étude de la relaxation spin-réseau. Ceci a permis de mesurer des intensités de couplages indirects, ainsi que des temps de corrélation.

Enfin nous avons mesuré des temps de corrélation d'échange chimique par l'étude de la déformation du signal en fonction de l'intensité du champ exciteur. Ce phénomène, que l'on peut considérer comme une relaxation dans le trièdre tournant, est aisé à mettre en évidence à l'aide d'un spectrographe à écoulement, dans lequel les phénomènes de relaxation directe peuvent être négligés. Il serait cependant intéressant de vérifier s'il se manifeste encore dans un spectrographe classique, à échantillon fixe.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BENOIT (H) - Thèse Ann. Physique. 1959, 4, 1439.
- [2] BENOIT (H) et OTTAVI (H) - C.R. Acad. Sci. 1959, 249, 83.
- [3] BENOIT (H) et OTTAVI (H) - C.R. Ac. Sci. 1960, 250, 2886.
- [4] BLOOM (A. L.) et SHOOLERY (J. N.) - Phys. Rev. 1955, 97, 1261.
- [5] BROWN (R. J. S.) et THOMPSON (D. D.) - J. Ch. Phy. 1961, 34, 1580.
- [6] HENNEQUIN (J) - Thèse. Ann. Physique. 1961, 949.
- [7] HUBBARD (P. S.) - Phys. Rev. 1958, 109, 1153.
- [8] LAUTERBUR (P. C.) - J. Chem. Phy. 1957, 26, 217.
- [9] MAC CONNELL (H) - J. Chem. Phys. 1958, 28, 430.
- [10] OGG (R. A.) - Disc. Ferraday Soc. 1954, 17, 215.
- [11] OTTAVI (H.) - C.R. Acad. Sci. 1961, 253, 430.
- [12] OTTAVI (H.) C.R. Acad. Sci. 1961, 253, 1088.
- [13] OTTAVI (H.) C.R. Acad. Sci. 1961, 253, 2679.
- [14] ROCARD (J. M.) - Thèse Albert Grunding Genève 1957.
- [15] SOLOMON (I) - Phys. Rev. 1955, 99, 559.
- [16] SOLOMON (I) et BLOEMBERGEN (N) - J. Chem. Phys. 1956, 25, 261.
- [17] THOMPSON (D. D.) et BROWN (R. J. S.) - J. Chem. Phys. 1961, 35, 1894.
- [18] WINTER (J. M.) - C.R. Acad. Sci. 1959, 249, 1346.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I - Couplage indirect dans l'ion ammonium - Expériences de double irradiation.....	11
CHAPITRE II - Couplage indirect proton-chlore dans le chloroforme.	19
CHAPITRE III - Echange chimique des protons dans une solution de nitrate d'ammonium.....	23
BIBLIOGRAPHIE.....	45

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MISE EN EVIDENCE DU MAGNETISME NUCLEAIRE
PAR DES METHODES STATIQUES.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 octobre 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 267
1965

